

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-194447

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl. G03C 1/498

G03C 5/08

(21)Application number : 09-368955 (71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.12.1997 (72)Inventor : TAKIGUCHI HIDEKI

(54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance sensitivity and storage stability for a long time before and after heat development by chemically sensitizing photosensitive silver salt in the presence of a specified organic gold compound.

SOLUTION: This heat-developable photosensitive material contains at least the photosensitive silver salt, an organic silver salt, a reducing agent, and a binder on a support, and the photosensitive silver salt is a silver halide subjected to chemical sensitization in the presence of the organic gold compound. The photosensitive silver salt functions as a light sensor and it is preferred to have a small average grain diameter, and to be concrete, it is preferred to be $\leq 0.1 \mu\text{m}$, and further preferably, $0.01\text{-}0.1 \mu\text{m}$, and it is preferred that the silver halide grains are monodisperse ones and have a monodispersion degree of $\leq 40\%$, and further preferably, $\leq 30\%$. The forms of silver halide grains are not specially limited, but it is preferred that a Miller index of a [100] face-occupying rate is high as $\geq 50\%$, especially, $\geq 70\%$.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-194447

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 C 1/498

5/08

識別記号

5 0 3

3 5 1

F I

G 0 3 C 1/498

5/08

5 0 3

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 36 頁)

(21) 出願番号

特願平9-368955

(22) 出願日

平成9年(1997)12月26日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 滝口 秀樹

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度でかつ熱現像の前と後における長期保存性に優れた熱現像感光材料及び画像記録方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の熱現像感光材料は支持体上に、少なくとも感光性銀塩、有機銀塩、還元剤及びバインダー*

一般式 (I) $(H_r A u_m [L]_n [X]_p)_q$

【式中、Lはチオンまたはチオール基を有した有機化合物配位子を表し、Xはアニオンを表す。rは0、1又は※

一般式 (II) $E-SO_2S-Au(I)-S-G$

【式中、E、Gは同じであっても異なってもよく、脂肪

*を含有する熱現像感光材料において、該感光性銀が有機金化合物の存在下において化学増感を施されたハロゲン化銀であることを特徴とし、好ましくは有機金化合物が、下記一般式 (I) 又は (II) で示される化合物の少なくとも1種であることを特徴とする。

※2、mは1又は2、pは1、2又は3、pは0、1、2又は3、qは1~4のそれぞれ整数を表す。]

族基、芳香族基又は複素環基を表す。]

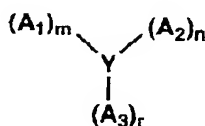
【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、少なくとも感光性銀塩、有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性銀が有機金化合物の存在下において化学増感を施されたハロゲン化銀であることを特徴する熱現像感光材料。

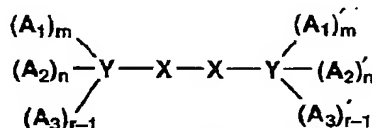
【請求項2】有機金化合物が、該化合物を構成する原子として硫黄原子を少なくとも1つ有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の熱現像感光材料。

【請求項3】有機金化合物が、下記一般式(I)又は(II)で示される化合物の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2記載の熱現像感光材料。

一般式 (III)



一般式 (IV)



【式中、 (A_1) 及び $(A_1)'$ は $-\text{SO}_3\text{M}$ 、または $-\text{COOM}$ を表し、Mは水素原子、金属原子、アンモニウム基又はホスホニウム基を表す。 (A_1) 及び $(A_1)'$ は同一であっても異なってもよい。 m は1~10の整数を表す。 (A_2) 及び $(A_2)'$ は電子吸引性基を表し、同一であっても異なってもよい。 n は1~10の整数を表す。 (A_3) 及び $(A_3)'$ は銀イオンと結合し得る硫黄またはセレン原子を含む官能基を表し、 (A_3) 及び $(A_3)'$ は同一であっても異なってもよい。 r は1または2である。Yは脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素を表し、Xは硫黄原子またはセレン原子を表す。】

【請求項5】請求項1~4記載の熱現像感光材料に10⁻²秒以下の時間の露光で書き込み、現像温度80℃以上250℃以下で加熱することを特徴とする画像記録方法。

【請求項6】露光のために使用する光がレーザー光であることを特徴する請求項5記載の画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高感度でかつ保存性に優れた熱現像感光材料、特に白黒熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点か

*一般式 (I) $(\text{H}_r\text{Au}_m[\text{L}]_n[\text{X}]_p)_q$

【式中、Lはチオンまたはチオール基を有した有機化合物配位子を表し、Xはアニオンを表す。 r は0、1又は2、 m は1又は2、 p は1、2又は3、 p は0、1、2又は3、 q は1~4のそれぞれ整数を表す。】

一般式 (II) $\text{E}-\text{SO}_2\text{S}-\text{Au}(\text{I})-\text{S}-\text{G}$

【式中、E、Gは同じであっても異なってもよく、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。】

【請求項4】下記一般式(III)又は(IV)で示される化合物の少なくとも1種を含有していることを特徴とする請求項1、2又は3記載の熱現像感光材料。

【化1】

らも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0003】そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。

【0004】かかる技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,487,075号及びD. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991)等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を含有する熱現像感光材料が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、熱現像感光材料においては、高感度化が強く望まれている。

【0006】しかし、従来の湿式の現像処理をする感光材料において一般的に使用されている増感技術を単に応用しただけでは、熱現像時カブリが生じやすいばかりでなく、熱現像処理の前の保存期間にもカブリが生じやすい問題がある。

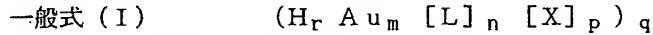
【0007】またこれらの感光材料では、露光後、通常、80~250℃で熱現像するだけで定着を行わない

ため、未露光部に残ったハロゲン化銀や有機銀塩は除去されずにそのまま感光材料中に残る。これらの残ったハロゲン化銀や有機銀塩は、長期間保存した場合に、未露光部のカブリ濃度が上昇したり、着色したり、現像銀の色調が温黒調に変色したりすることも問題であった。

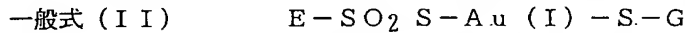
【0008】そこで、本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、高感度でかつ熱現像の前と後における長期保存性に優れた熱現像感光材料及び画像記録方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明



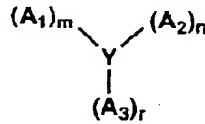
【式中、Lはチオンまたはチオール基を有した有機化合物配位子を表し、Xはアニオンを表す。rは0、1又は※



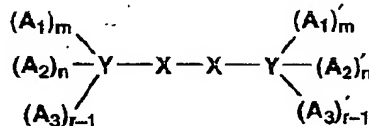
【式中、E、Gは同じであっても異なってもよく、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。】

本発明の他の好ましい態様としては、下記一般式(III)又は(IV)で示される化合物の少なくとも1種を含有して★

一般式 (III)



一般式 (IV)



【0013】【式中、(A₁)及び(A₁)'は-SO₃M、または-COOMを表し、Mは水素原子、金属原子、アンモニウム基又はホスホニウム基を表す。

(A₁)及び(A₁)'は同一であっても異なってもよい。mは1~10の整数を表す。(A₂)及び(A₂)'は電子吸引性基を表し、同一であっても異なってもよい。nは1~10の整数を表す。(A₃)及び(A₃)'は銀イオンと結合し得る硫黄またはセレン原子を含む官能基を表し、(A₃)及び(A₃)'は同一であっても異なってもよい。rは1または2である。Yは脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素を表し、Xは硫黄原子またはセレン原子を表す。】

【0014】上記課題を解決する本発明に係る画像記録方法は、上記の熱現像感光材料に10⁻²秒以下の時間の露光で書き込み、現像温度80℃以上250℃以下で加熱することであり、より好ましい態様としては、露光のために使用する光がレーザー光であることである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい

*明に係る熱現像感光材料は、支持体上に、少なくとも感光性銀塩、有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性銀が有機金化合物の存在下において化学増感を施されたハロゲン化銀であることを特徴する。

【0010】本発明の好ましい態様としては、有機金化合物が、該化合物を構成する原子として硫黄原子を少なくとも1つ有する化合物であることである。

【0011】本発明のより好ましい態様としては、有機金化合物が、下記一般式(I)又は(II)で示される化合物の少なくとも1種であることである。

※2、mは1又は2、pは1、2又は3、pは0、1、2又は3、qは1~4のそれぞれ整数を表す。】

★いることである。

【0012】

【化2】

て詳細に述べる。本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理法を用いて写真画像を形成するものである。熱現像感光材料の詳細は、例えば米国特許第3,152,904号、同第3,457,075号、及びD. モーガン(Morgan)による「ドライシルバ写真材料(Dry Silver Photographic Material)」やD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shelly)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) N e b l e t t e 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shapp)編集、第2頁、1969年)等に関示されている。

【0016】その中でも本発明に用いられる感光材料は、80~250℃の温度で熱現像するだけで定着を行うことなく画像形成を行う感光材料である。定着を行わ

ないため、未露光部に残ったハロゲン化銀や有機銀塩は除去されずにそのまま感光材料中に残る。

【0017】本発明における感光性銀塩（ハロゲン化銀粒子）は光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒径は小さい方が好ましく、具体的には平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 、特に $0.02\mu\text{m}\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう平均粒径とは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0018】またハロゲン化銀粒子は単分散粒子であることが好ましい。ここでいう単分散粒子とは、下記式で求められる単分散度が40%以下の粒子をいい、より好ましくは30%以下、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0019】単分散度＝（粒径の標準偏差）／（粒径の平均値） $\times 100$

本発明においては、ハロゲン化銀粒子が平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで画像の粒状性も向上する。

【0020】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における

〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用した T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985) により求めることができる。

【0021】前述の単分散粒子の平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 、特に $0.02\mu\text{m}\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。

【0022】またもう一つの好ましいハロゲン化銀粒子の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、粒子の投影面積の平方根を粒径 $r\mu\text{m}$ とし、垂直方向の厚みを $h\mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比（ $=r/h$ ）が2以上のものをいう。その中でも好ましいのはアスペクト比が3以上50以下のものである。

【0023】平板粒子の粒径は平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.01\mu\text{m}\sim 0.08\mu\text{m}$ がより好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、第5,314,798号、第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明において、これらの平板状粒子を用いた場合には、更に画像の鮮鋭性も向上する。

【0024】ハロゲン化銀の組成は特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化

銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年) 等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0025】即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させて形成するには、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。

【0026】このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。

【0027】又、ハロゲン化銀は有機銀塩とハロゲンイオンとの反応による有機銀塩中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。

【0028】一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75～30重量%の量で含有することが好ましい。

【0029】本発明に用いられるハロゲン化銀には、元素周期律表の遷移金属に属するVIB、VIIB、VII族、IB族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、Cr、W（以上VIB族）：Re（VIIB族）：Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt（以上VII族）：Cu、Au（以上IB族）が好ましく、中でも印刷製版用感光材料に使用される場合はRh、Re、Ru、Ir、Osから選ばれることが好ましい。

【0030】これらの金属は錯体の形でハロゲン化銀に導入できる。本発明においては、遷移金属錯体は、下記一般式で表される6配位錯体が好ましい。

【0031】一般式 $[\text{ML}_6]^m$

式中、Mは元素周期表のVIB族、VIIB族、VII族、IB族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、-1、-2又は-3を表す。

【0032】Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってい

てもよい。

【0033】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)又はオスミウム(Os)である。

【0034】以下に遷移金属配位錯体の具体例を示す。

- 1: $[RhCl_6]^{3-}$
- 2: $[RuCl_6]^{3-}$
- 3: $[ReCl_6]^{3-}$
- 4: $[RuBr_6]^{3-}$
- 5: $[OsCl_6]^{3-}$
- 6: $[CrCl_6]^{4-}$
- 7: $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
- 8: $[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$
- 9: $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
- 10: $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$
- 11: $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$
- 12: $[Re(NO)CN_5]^{2-}$
- 13: $[Re(NO)ClCN_4]^{2-}$
- 14: $[Rh(NO)_2Cl_4]^{-}$
- 15: $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
- 16: $[Ru(NO)CN_5]^{2-}$
- 17: $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- 18: $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$
- 19: $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$
- 20: $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$
- 21: $[Re(NO)Cl_5]^{-}$
- 22: $[Os(NS)Cl_4(TeCN)]^{2-}$
- 23: $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$
- 24: $[Re(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$
- 25: $[Os(NS)Cl(SCN)_4]^{2-}$
- 26: $[Ir(NO)Cl_5]^{2-}$

【0035】これらの金属のイオン又は錯体イオンは一種類で用いてもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。

【0036】これらの金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0037】これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熱成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熱成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。

【0038】添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76

534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布を持たせることができる。

【0039】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類)に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加して置く方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第三の水溶液として添加し、三液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熱成時途中もしくは終了時又は化学熱成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0040】本発明のハロゲン化銀粒子は有機金化合物の存在下で化学増感が施されたものである。化学熱成即ち化学増感の工程の条件、例えばpH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0041】化学増感のためには、銀イオンと反応しうる硫黄を少なくとも1つ含む有機金化合物をもちいることが好ましい。硫黄を少なくとも1つ含む有機金化合物としては、チオ硫酸金、チオシアン酸金等を使用できる。

【0042】本発明において好ましい有機金化合物としては、一般式(1)又は(II)で示されるものを挙げることができる。かかる有機金化合物を使用すると、ハロゲン化銀粒子表面に吸着乃至反応する金の比率が増加し、バインダー中に存在する金の比率を減少できる。ここで、バインダーとは、ハロゲン化銀感材中に含有されるハロゲン化銀粒子以外の被含有物であるゼラチン、ポリマーラテックス等の分散媒及び該分散媒中に分散されている各種写真用添加剤を含めたものとする。

【0043】次に一般式(1)又は(II)で示される有機金化合物について詳述する。

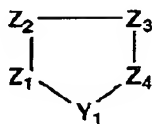
【0044】上記一般式(1)において、Xで表されるアニオン基としては、ハロゲンイオン(例えば弗素、塩素、臭素、沃素イオン)、過塩素酸イオン、硼弗化水素酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、チオシアン酸イオン等の基が挙げられる。

【0045】Lで表される5員又は6員の複素環配位子

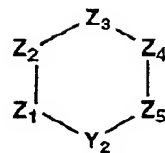
としては、陰イオン性、陽イオン性或いは中性の単環基であり、下記一般式 (IA) 又は一般式 (IB) で示されるものから選択される。

* [0046]
【化3】

一般式 (IA)

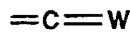
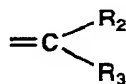


一般式 (IB)



【0047】一般式 (IA)、(IB) において、Y₁ 及び Y₂ は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は =NR₁ 基を表し、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄ 及び Z₅ は※

※各々、
【0048】
【化4】



【0049】=CHSH、=NR₁、-N=基、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表し、Z₁~Z₄ の少なくとも一つは=C=W基又は=CHSH基を表す。Wは酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はNR₁基を表す。R₁は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、R₂及びR₃は各々、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アミノ基、ホスホニル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、イミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、ニトロ基、スルホニル基、スルフィニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基等の各基を表す。

【0050】一般式 (I)、一般式 (IA) 及び一般式 (IB) において、Y₁、Z₁、Z₂、Z₃ 及び Z₄ で形成される5員複素環基の具体例としては、ピロール系 (例えば2 (1H)-ピロリン、2-ピロリジニウム、2 (3H)-ピロリン、ピロニウム等の基)、イミダゾール系 (例えば2 (3H)-イミダゾリン、2-イミダゾリニウム、2 (3H)-イミダゾリン、イミダゾリウム等の基)、オキサゾール系 (例えば2 (3H)-オキサゾリジン、2-オキサゾリニウム、2 (3H)-オキサゾリン、オキサゾリウム等の基)、イソオキサゾール系 (例えば3 (2H)-イソオキサゾリン、3-イソオキサゾリウム等の基)、チアゾール系 (例えば2 (3H)-チアゾリジン、2-チアゾリニウム、2 (3H)-チアゾリン、チアゾリウム等の基)、イソチアゾール系 (例えば3 (2H)-イソチアゾリン、3-イソチアゾリウム等の基)、セレナゾール系 (例えば2 (3H)-

セレナゾリジン、セレナゾリウム等の基)、オキサゾリジン系 (例えば2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン、2, 4-オキサゾリジンジオン、オキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-4-オン等の基)、チアゾリジン系 (例えば2-チオアゾリン-2, 4-ジオン、2, 4-チアゾリジンジオン、チアゾリジン-4-オン、2-チアゾリン-4-オン等の基)、イミダゾリジン系 (例えば2-チオイミダゾリジン-2, 4-ジオン、2, 4-イミダゾリジンジオン、イソチアゾリジン-4-オン、2-イミダゾリジン-4-オン等の基)、セレナゾリジン系 (例えば2-チオセレナゾリジン-2, 4-ジオン、2, 4-セレナゾリジンジオン、セレナゾリジン-4-オン、2-セレナゾリン-4-オン等の基) 等の各基が挙げられる。

【0051】又、一般式 (I)、一般式 (IA) 及び一般式 (IB) において、Y₂、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄ 及び Z₅ で形成される6員複素環基の具体例としては、ピリジン系 (例えば1, 2-ジヒドロ-2-ピリジリデン、2-ピリジニウム、テトラヒドロピリジン-2, 4-ジオン、テトラヒドロピリジン-2, 6-ジオン等の基)、ピリミジン系 (例えばテトラヒドロピリミジン-2, 4-ジオン、テトラヒドロピリミジン-2, 6-ジオン、ヘキサヒドロピリジン-2, 4, 6-トリオン、2-チオヘキサヒドロピリジン-2, 4, 6-トリオン等の基)、Zピラゾリン系 (ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン等の基) 等の各基が挙げられる。

【0052】これらの環上に置換する基において、R₁、R₂ 及び R₃ で表されるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、アミル、2-エチルヘキシル、ドデシル、2-ヘキシルデシル、オクタデシル等の直鎖・分岐の非置換の基、シクロペンチル、シクロヘキシル等の環上の基、又は2-カルボキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2-メタンスルホニルアミノエチ

ル、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエチル)エチル、2-メタンスルホニルエチル、3-スルホプロピル、トリフルオロメチル等の置換された基が挙げられ、アリール基としては、例えばフェニル、4-tert-ブチルフェニル、2, 4-ジtert-アミルフェニル、4-ニトロフェニル、3-ニトロフェニル、4-メタンスルホニルフェニル、3-メタンスルホニルアミノフェニル、2, 4, 6-トリクロロフェニル、4-トリフルオロフェニル、2-メトキシフェニル、2-アセチルアミノフェニル、2-(2-エチルウレイド)フェニル等の置換、非置換の各基が挙げられ、複素環基としては、例えば2-ピリジン、2-フリル、2-ピリミジル、2-チエニル、5-ニトロ-2-チエニル、4-メチル-2-チアゾリル、1-ピロジニル等の置換、非置換の各基が挙げられる。

【0053】R₂及びR₃が表すハロゲン原子としては、例えば、弗素、塩素、臭素、沃素原子であり、アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、2-メトキシエトキシ、2-メチルチオエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ、2-ドデシルオキシ等の置換、非置換の各基が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ等の置換、非置換の各基、複素環オキシ基としては、例えば1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ等の各基が挙げられ、アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ、ブタノイルオキシ等の各基が挙げられ、カルバモイルオキシ基としては、例えばアシルアミノオキシ、N-メチルカルバモイルオキシ等の各基が挙げられ、シリルオキシ基としては、例えばトリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ等の各基が挙げられ、アルキルチオ基としては、例えばメチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、オクタデシルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-tert-ブチルフェノキシ)プロピルチオ等の置換、非置換の各基があり、アリールチオ基としては、例えばフェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ等の各基が挙げられ、複素環チオ基としては、例えば2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ等の各基が挙げられ、アシルアミノ基としては、例えばアセトアミド、ブタンアミド、ベンズアミド等の各基が挙げられ、アミノ基としては、例えばアミノ、アニリノ、2-ヒドロキシアニリノ、2-メルカプトアニリノ、N-アセチルアニリノ、メチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ等の各基がありウレイド基としては、例えば2-フェニルウレイド、2-メチルウレイド、2, 2-ジブチルウレイド等の各基が挙げられ、スルファモイルアミノ基としては、例えば

N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ等の各基が挙げられ、スルホンアミド基としては、例えばメタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ヘキサンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、2-メチルチオ-5-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド等の各基が挙げられ、アルコキシカルボニルアミノ基としては、例えば、メトキシカルボニルアミノ、ブトキシカルボニルアミノ等の各基があり、アリールオキシカルボニルアミノ基としては、例えばフェノキシカルボニルアミノ等の基が挙げられ、カルバモイル基としては、例えばN-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-メトキシエチル)カルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル等の各基が挙げられ、スルファモイル基としては、例えばN-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル等の各基が挙げられ、スルホニル基としては、例えばメタンスルホニル、ブタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル等の各基が挙げられ、スルフィニル基としては、例えばエタンスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル等の各基があり、ホスホニル基としては、例えばフェノキシホスホニル、エトキシホスホニル、フェニルホスホニル等の各基が挙げられ、アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等の各基が挙げられ、アリールオキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル、p-アニジニル等の基が挙げられ、アシル基としては、例えばアセチル基、3-カルボキシプロパノイル、ベンゾイル、p-メルカプトベンゾイル等の各基が挙げられ、イミド基としては、例えばN-コハク酸イミド、N-フタルイミド、3-アリルコハク酸イミド等の各基が挙げられる。

【0054】尚、一般式(I)で示される化合物においては、下記一般式(Ia)又は(Ib)で示される化合物が好ましく用いられる。

【0055】

一般式(Ia) $[Au_{m'}(L)_n(X)_p]^{q-}$

一般式(Ib) $H_{r'}Au(L)(X)$

式中、L、X及びqは各々、一般式(I)で、定義したものに同じである。r'は1又は2の整数であり、Xが2価の基である時r'は2となる。m'は1又は2の整数であり、n'は1、2又は3の整数であり、p'は0又は1の整数で、m+p=nの関係を満たす。

【0056】一般式(I)で示される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

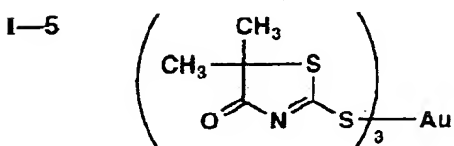
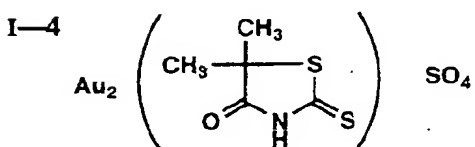
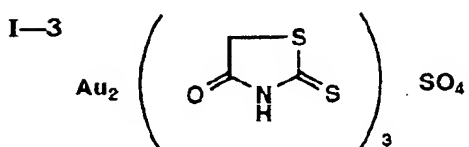
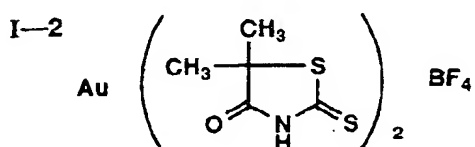
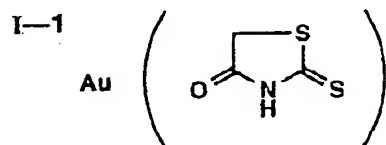
【0057】

【化5】

(8)

特開平11-194447

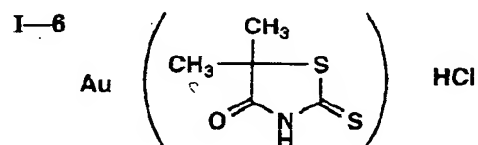
13



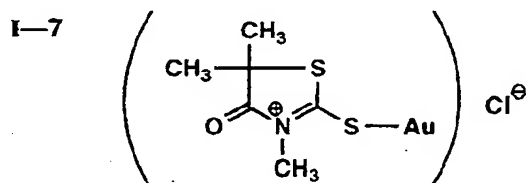
[0058]

14

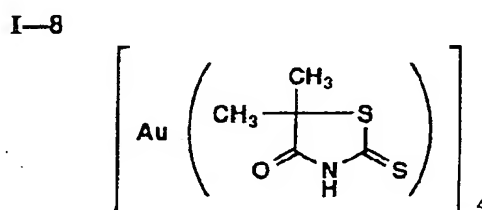
[化6]



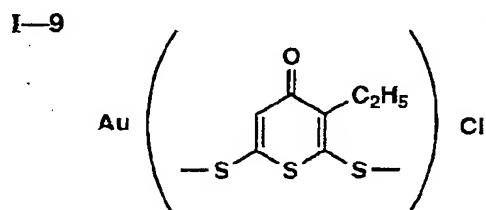
10



20



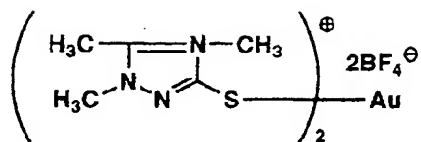
30



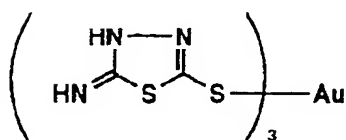
[0059]

[化7]

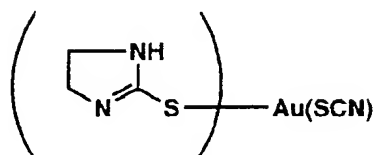
I-10



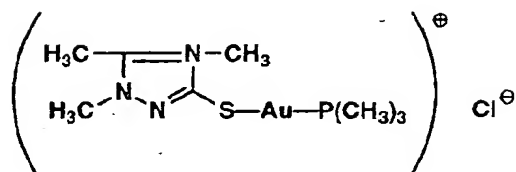
I-11



I-12



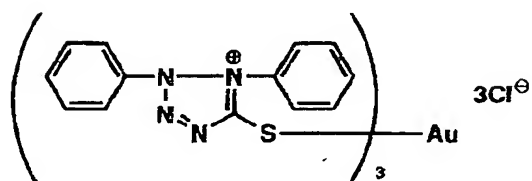
I-13



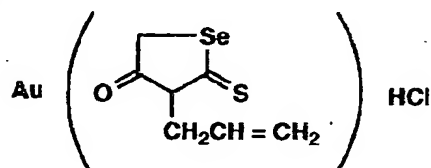
【0060】

* * 【化8】

I-14



I-15



【0061】本発明に用いられる有機金化合物は公知の方法で合成することができる。例えばBull. Chem. Japan, (1975) 48 (3), 1024~9、J. Inorg. nucl. Chem, Vol. 38 (1), 7~11 (1976)、Transition Met. Chem, Vol. 2 (6), 224~227 (1977) 及び特開平1-147537号記載の

方法に準じて合成できる。

【0062】次に一般式(II)で示される有機金化合物について詳しく説明する。

【0063】E、Gが脂肪族基の場合、飽和又は不飽和の、直鎖、分岐状又は環状の、脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数が1から22のアルキル基、炭素数が2から22のアルケニル基、アルキニル基であり、

これらは、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソプロピル、 γ -ブチルが挙げられる。アルケニル基としては、例えばアリル、ブテニルが挙げられる。

【0064】E及びGの芳香族基としては、単環又は縮合環の芳香族基が含まれ、好ましくは炭素数が6から20のもので、例えばフェニル、ナフテルが挙げられる。これらは置換されていてもよい。

【0065】E及びGのヘテロ環基としては、窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルから選ばれる元素を少なくとも一つ有し、かつ炭素原子を少なくとも1つ有する3ないし15員環のものであり、好ましくは3～6員環が好ましく、例えばピロリジン、ピペリジン、ピリジン、テトラヒドロフラン、チオフエン、オキサザール、チアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズイミダール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、テルラゾール、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾール、チアデアゾール環が挙げられる。

【0066】E及びGの置換基としては、例えばアルキル基（例えばメチル、エチル、ヘキシル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチル）、アリー

ル基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、沃素）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、スルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ）、アシロキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾキシ）、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、アミノ基、 $-\text{SO}_2\text{SM}$ 基（Mは1価の陽イオンを示す）、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 基が挙げられる。

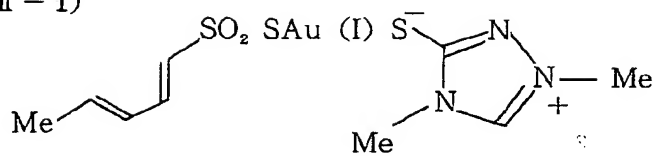
【0067】Mとして好ましいのは、金属イオン又は有機カチオンである。金属イオンとしては、例えばリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが挙げられる。有機カチオンとしては、例えばアンモニウムイオン（アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等）、ホスホニウムイオン（テトラフェニルホスホニウム）、グアニジル基が挙げられる。

【0068】以下に、一般式（I I）で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

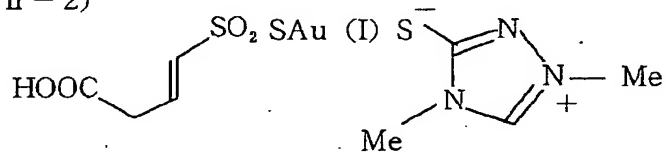
【0069】

【化9】

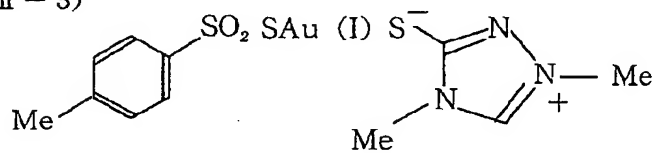
(II-1)



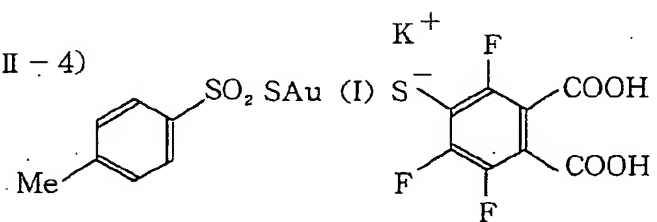
(II-2)



(II-3)



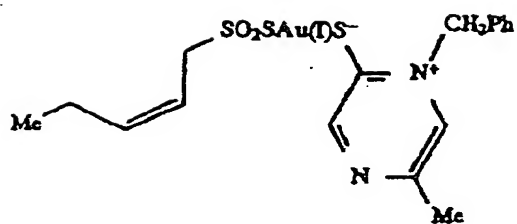
(II-4)



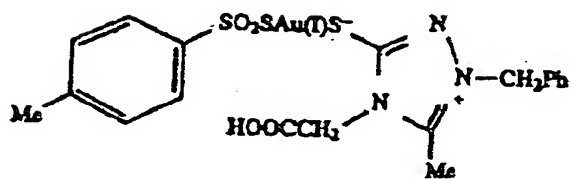
[0070]

[化10]

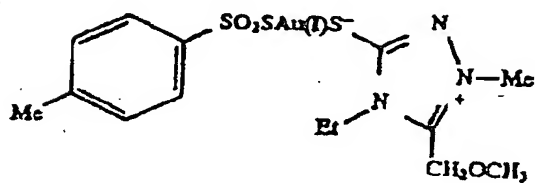
(II-5)



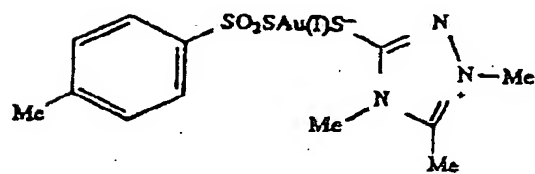
(II-6)



(II-7)



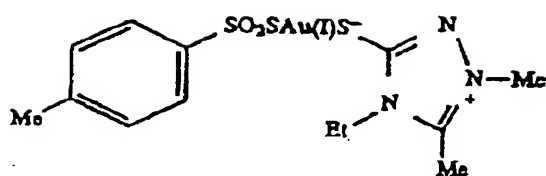
(II-8)



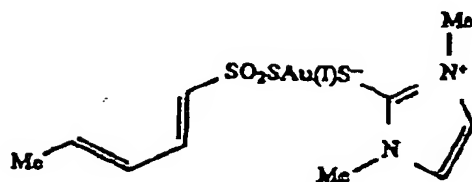
[0071]

[化11]

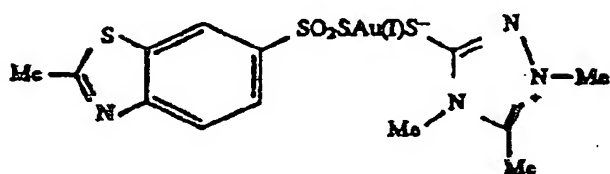
(II-9)



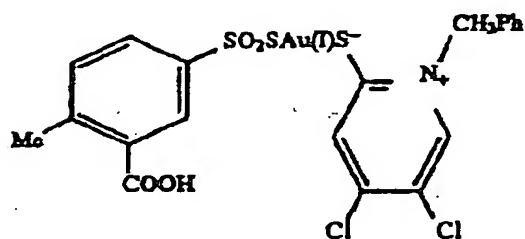
(II-10)



(II-11)



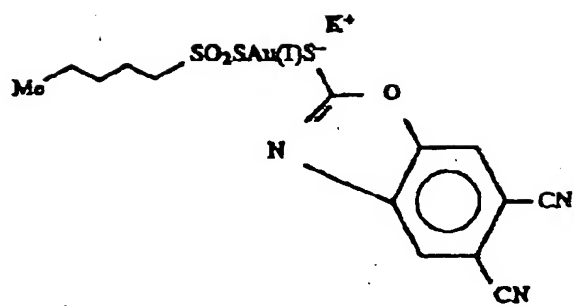
(II-12)



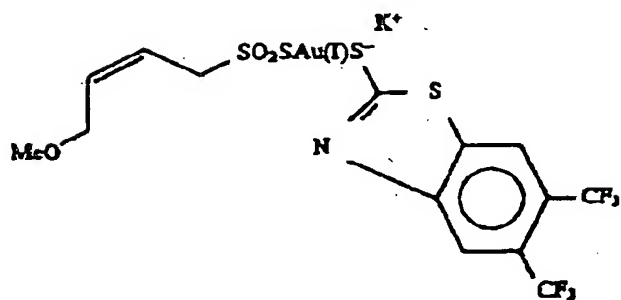
[0072]

[化12]

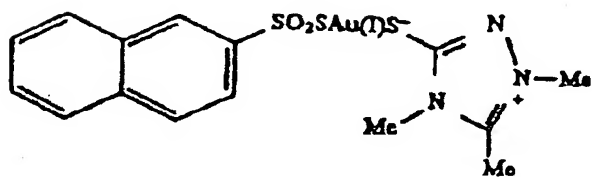
(II-13)



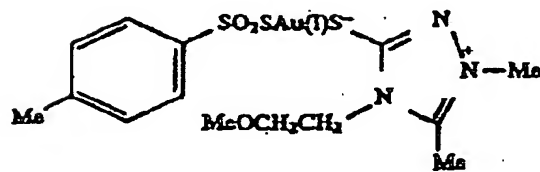
(II-14)



(II-15)



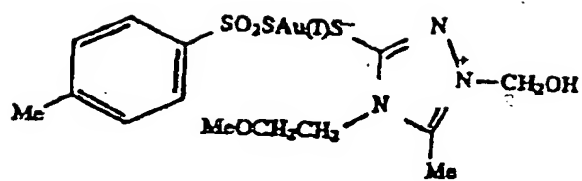
(II-16)



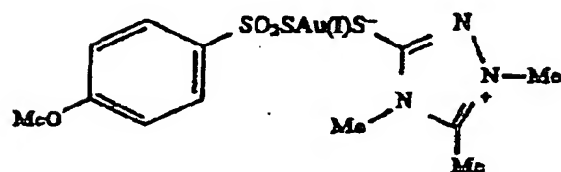
[0073]

[化13]

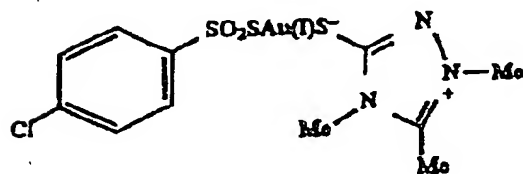
(II-17)



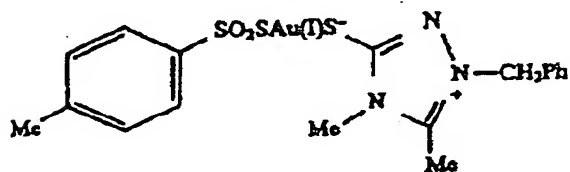
(II-18)



(II-19)



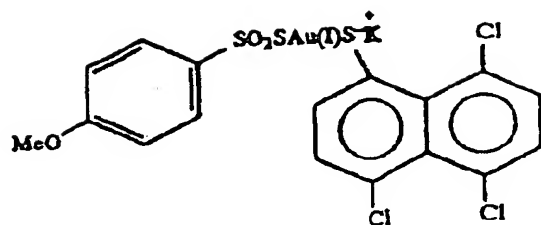
(II-20)



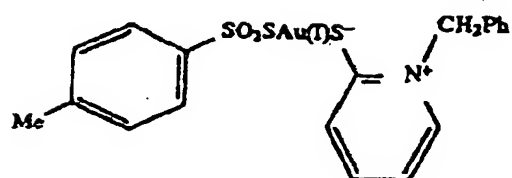
[0074]

[化14]

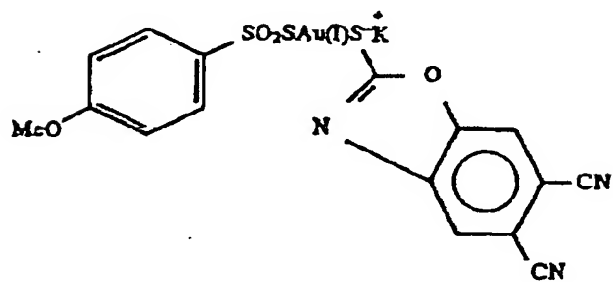
(II-21)



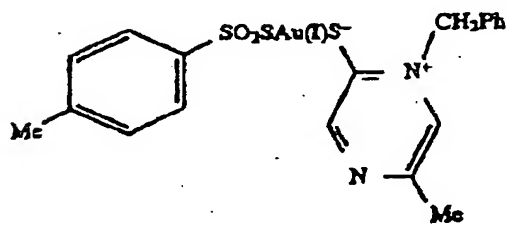
(II-22)



(II-23)



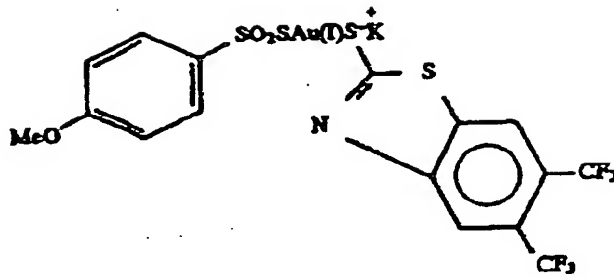
(II-24)



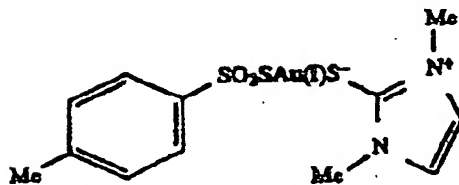
[0075]

[化15]

(II-25)



(II-26)



【0076】なお、本発明に係る上記の有機金化合物等の合成方法については、米国特許第5686236号が参考になる。

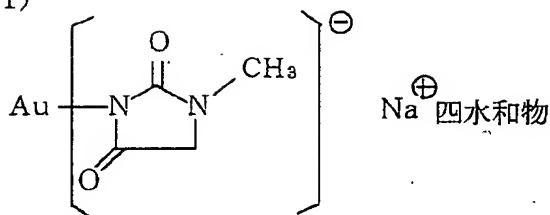
【0077】本発明において使用される一般式(I)及び(II)で示される有機金化合物以外の有機金化合物としては、特開平4-268550号、特開平6-11

788号、特公昭44-15748号等に記載されている金化合物が挙げられる。具体例としては、次の金化合物があげられるが、これらは単なる例示にすぎない。

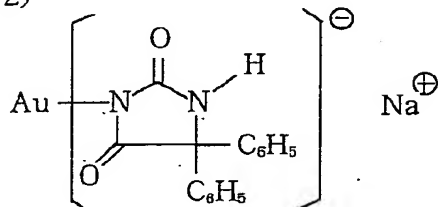
【0078】

【化16】

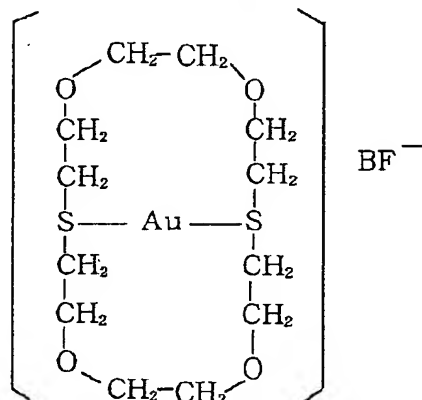
(AU-1)



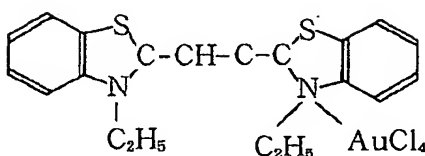
(AU-2)



(AU-3)



(AU-4)



【0079】本発明に用いられる有機金化合物は水、メタノール、エタノール、弗化アルコールなどの水混和性溶媒の単独又は混合溶媒に溶解してハロゲン化銀粒子乳剤に添加するのが好ましい。本発明に用いられる金化合物の添加時期は、乳剤製造工程の任意の時期でよいが化学熟成の開始時、途中、或いは終了直前に添加するのが好ましい。添加量はハロゲン化銀乳剤の種類、金化合物の種類、熟成条件などによって様ではないが通常、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-4} モル $\sim 1 \times 10^{-8}$ モルでよく、より好ましくは 1×10^{-5} モル $\sim 1 \times 10^{-8}$ モルである。

【0080】次に本発明の一般式(III)及び(IV)で示される化合物について説明する。

【0081】一般式(III)及び(IV)において、 (A_1) 及び $(A_1)'$ は $-\text{SO}_3\text{M}$ 、または $-\text{COOM}$ を表し、Mは水素原子、金属原子（例えば、アルカリ金属、銀、金、パラジウム等の硫黄またはセレンと結合を形成し得る遷移金属等が好ましい）、又は、四級アンモニウム基又はホスホニウム基を表す。 (A_1) 及び $(A_1)'$ の構造は同一であっても相違していてもよい。なお、mは1~10の整数である。

【0082】 (A_2) 及び $(A_2)'$ は電子吸引性基（例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 基等が好ましい）を表し、 (A_2) 及び $(A_2)'$ の構造は同一であっても相違していてもよい。なお、nは1~10の整数である。

【0083】 (A_3) 及び $(A_3)'$ は銀イオンと結合し得る硫

黄またはセレン原子を含む官能基（例えば、メルカプト基、チオン基、 $-SeH$ 基、 $=Se$ 基等が好ましい）を表し、 (A_3) 及び $(A_3)'$ の構造は同一であっても相違していてもよい。なお、 r は1または2を表す。

【0084】 Y は脂肪族炭化水素（例えば、炭素数が4以上20以下の脂肪族炭化水素が好ましい）または芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等が好ましい）を表す。

【0085】 X は、硫黄またはセレン原子を表す。

【0086】 (A_1) 、 $(A_1)'$ 、 (A_2) 、 $(A_2)'$ 、 (A_3) 、 $(A_3)'$ 等の置換基の他に、以下のような置換基を有していてもよい。即ち、フッ素以外のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシアルキル基、アミノアルキル基、アシルアミノアル

キル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、アルキルスルホンアミド基などを挙げるができる。

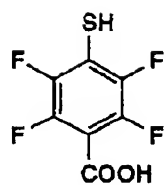
【0087】これらの化合物は、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ（C）（J. Chem. Soc. Sect. C），626頁、1965年、同誌，1347頁，1971年、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリイ（J. Org. Chem.），34巻，534頁，1969年、特開昭60-184057号、同60-204742号等に記載の方法またはそれに準じた方法で合成することができる。また、一部の化合物は化学用試薬として市販品を入手できる。

【0088】以下に本発明の一般式(III)及び(IV)で示される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

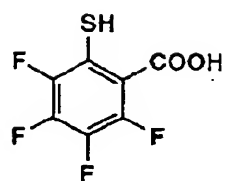
【0089】

【化17】

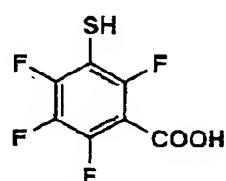
(III-1)



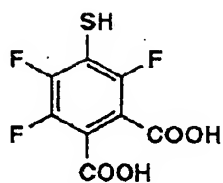
(III-2)



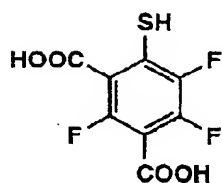
(III-3)



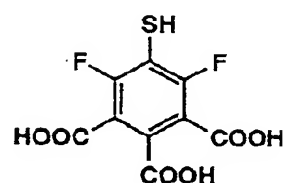
(III-4)



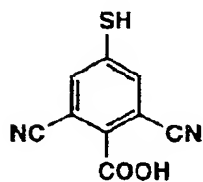
(III-5)



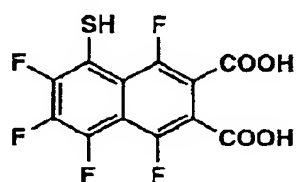
(III-6)



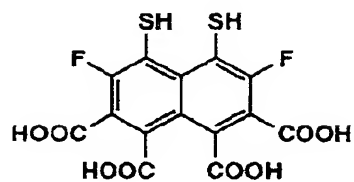
(III-7)



(III-8)



(III-9)

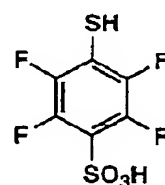
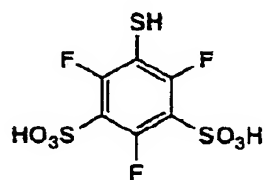


[0090]

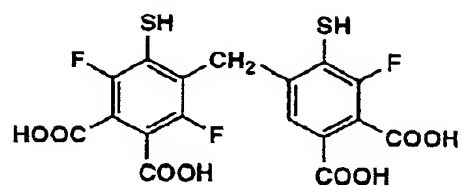
[化18]

(III-10)

(III-11)

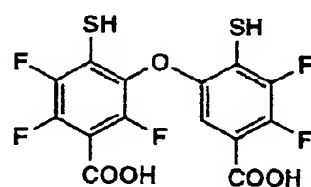


(III-12)

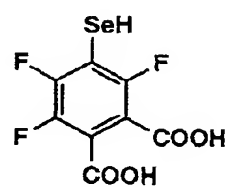


(III-13)

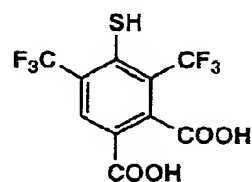
(III-14)



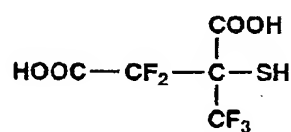
(III-15)



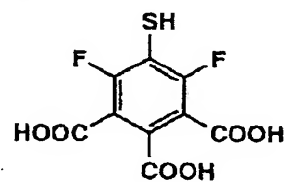
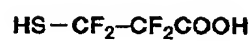
(III-16)



(III-17)

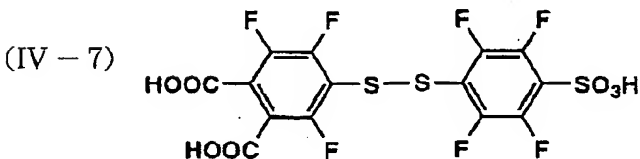
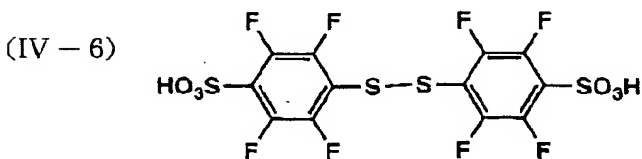
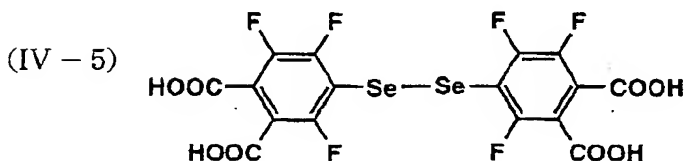
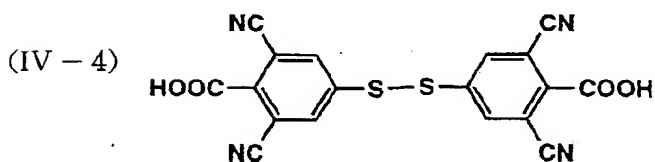
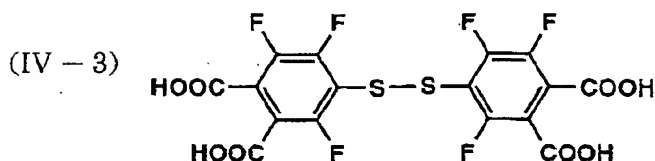
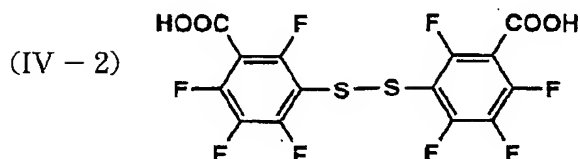
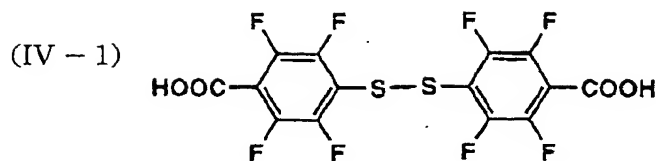


(III-18)



[0091]

40 [化19]



上記一般式(III)及び(IV)で示される化合物は、化学熱成中の任意な時期に添加してよい。化学熱成終了前に添加すると効果が高い場合があるが、終了前と終了後に振り分けて添加すると更に効果が高くなることある。

【0092】化合物は2種以上組み合わせて使用してもよく、また他の抑制剤と併用してもよい。添加方法としては、粉体のまま添加してもよいし、メタノール、エタノール、酢酸エチル等の低沸点有機溶媒や水又は低沸点有機溶媒と水との混合溶媒に溶解した溶液を添加しても構わない。このとき必要に応じて、溶解性を高めるためにpHを変える調整剤を使用してもよい。また、添加微

粒子状固体分散として添加すると更に高い効果が得られることがある。いずれの場合も添加量としては、銀1モル当たり0.01g~0.5gであり、好ましくは0.02gから0.2gである。

【0093】本発明においては硫黄増感及び金増感の両者を同時に施してもよく、また別々にかつ段階的に施してもよい。後者の場合、硫黄増感を適度に施した後に、或いはその途中に於いて金増感を施すと好ましい結果が得られることがある。

【0094】本発明においては、セレン増感を併用できセレン増感剤としては広範な種類のセレン化合物を使用

することができる。

【0095】有用なセレン増感剤としてはコロイドセレン金属、イソセレンシアネート類（例えばアリルイソセレンシアネート等）、セレン尿素類（例えばN, N-ジメチルセレン尿素、N, N, N'-トリエチルセレン尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレン尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレン尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレン尿素等）、セレンケトン類（例えばセレンアセトン、セレンアセトフェノン等）、セレンアミド類（例えば、セレンアセトアミド、N, N-ジメチルセレンベンズアミド等）、セレンカルボン酸類及びセレンエステル類（例えば2-セレンプロピオン酸、メチル-3-セレンブチレート等）、セレンフォスフェート類（例えばトリ-p-トリセレンフォスフェート等）、セレナイド類（トリフェニルフォスフィンセレナイド、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤はセレン尿素類、セレンアミド類及びセレンケトン類、セレナイド類である。

【0096】セレン増感剤の使用量は使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが一般にハロゲン化銀1モル当たり10⁻⁸~10⁻⁴モル程度を用いる。添加方法は使用するセレン化合物の性質に応じて水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でもよい。またゼラチン溶液と予め混合して添加する方法、或いは特開平4-140739号に開示されている方法で有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0097】セレン増感剤を用いる化学熱成の温度は40~90℃の範囲が好ましく、より好ましくは45℃以上、80℃以下である。またpHは4~9、pAgは6~9.5の範囲が好ましい。

【0098】テルル増感法として有用なテルル増感剤の例としては、テルロ尿素類（例えばN, N-ジメチルテルロ尿素、テトラメチルテルロ尿素、N-カルボキシエチル-N, N'-ジメチルテルロ尿素、N, N'-ジメチル-N'-フェニルテルロ尿素）、ホスフィンテルリド類（例えばトリブチルホスフィンテルリド、トリシクロヘキシルホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド、ブチル-ジイソプロピルホスフィンテルリド、ジブチルフェニルホスフィンテルリド）、テルロアミド類（例えばテルロアセトアミド、N, N-ジメチルテルロベンズアミド）、テルロケトン類、テルロエステル類、イソテルロシアネート類などが挙げられる。テルル増感剤の使用技術はセレン増感剤の使用技術に準じる。

【0099】また本発明では適当な還元的气氛におくことにより、粒子内部にいわゆる還元増感を行うことも

できる。還元剤の好ましい例としては例えば二酸化チオ尿素及びアスコルビン酸とそれらの誘導体が挙げられる。また別の好ましい還元剤としてはヒドラジン、エチレントリアミンの如きポリアミン類、ジメチルアミンボラン類、亜硫酸塩類等が挙げられる。これらの添加量は還元増感剤の種類、ハロゲン化銀粒子の粒径、組成及び晶癖、反応系の温度、pH、pAgなどの環境条件によって変化させることが好ましいが、例えば二酸化チオ尿素の場合は、大凡の目安としてハロゲン化銀1モル当たり約0.01~2mgを用いると好ましい結果が得られる。アスコルビン酸の場合はハロゲン化銀1モル当たり約50mg~2gの範囲が好ましい。

【0100】還元増感の条件としては温度が約40~70℃、時間は約10~200分、pHは約5~11、pAgは約1~10の範囲が好ましい（尚、ここでpAg値はAg⁺イオン濃度の逆数である）。

【0101】本発明において、水溶性銀塩の添加により還元増感技術の1種であるいわゆる銀熱成が行われる。銀熱成時のpAgは1~6が適当であり、好ましくは2~4である。温度、pH、時間などの条件は上記の還元増感条件範囲が好ましい。還元増感を施されたハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀写真乳剤の安定剤としては、後記する一般的な安定剤を用いることが出来るが特開昭57-82831号に開示されている酸化防止剤及び/又はV. S. Gahler著の論文〔Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie Bd. 63, 133 (1969)〕および特開昭54-1019号に記載されているチオスルホン酸類を併用するとしばしば良好な結果が得られる。尚、これらの化合物の添加は結晶成長から塗布直前の調製工程までの乳剤製造工程のどの過程でもよい。

【0102】本発明において、有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（炭素原子数10~30、好ましくは炭素原子数15~25）の脂肪酸カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。

【0103】配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。

【0104】好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド

ド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、5, 5-チオジサリチル酸)、チオエン類の銀塩又は錯体(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩; サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩; 及びメルカプチド類の銀塩。

【0105】本発明において、中でも好ましい銀源はベンヘン酸銀である。

【0106】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールドダブルジェット法等が好ましく用いられる。

【0107】本発明においては、有機銀塩は平均粒径が1 μm 以下でありかつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは0.01 μm ~0.8 μm 、特に0.05 μm ~0.5 μm が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀粒子の場合と同義であり、好ましい単分散度は1~30である。本発明においては、有機銀塩が平均粒径1 μm 以下の単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることにより濃度の高い画像が得られる。

【0108】本発明において、所定の光学透過濃度にするためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1 m^2 当たり0.3 g以上1.5 g以下であることが好ましい。この範囲にすることにより硬調な画像が得られる。

【0109】また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%~15%の範囲である。

【0110】本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させることが好ましい。好適な還元剤の例は、米国特許第3, 770, 448号、同第3, 773, 512号、同第3, 593, 863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある。

* 【0111】アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物(例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン); 還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類(reductones)エステル(例えば、ピペリジノヘキソ-スリダクトンモノアセテート); N-ヒドロキシ尿素誘導体(例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素); アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類(例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン); ホスファ-アミドフェノール類; ホスファ-アミドアニリン類; ポリヒドロキシベンゼン類(例えば、ヒドロキノン、*t*-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び(2, 5-ジヒドロキシーフェニル)メチルスルホン); スルフヒドロキサム酸類(例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸); スルホンアミドアニリン類(例えば、4-(N-メタンスルホンアミド)アニリン); 2-テトラゾリルチオヒドロキノン類(例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノン); テトラヒドロキノキサリン類(例えば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン); アミドオキシシン類; アジン類(例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ); ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び/又はヒドラジン; ヒドロキサン酸類; アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ; α -シアノフェニル酢酸誘導体; ビス- β -ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ; 5-ピラゾロン類; スルホンアミドフェノール還元剤; 2-フェニルインダン-1, 3-ジオン等; クロマン; 1, 4-ジヒドロピリジン類(例えば、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン); ビスフェノール類(例えば、ビス(2-ヒドロキシー-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(6-ヒドロキシー-*m*-トリ)メシトール(mesitol)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシー-3-メチルフェニル)プロパン、4, 5-エチリデン-ビス(2-*t*-ブチル-6-メチル)フェノール)、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。

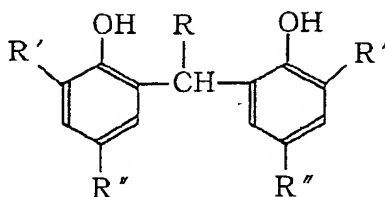
【0112】中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。

【0113】ヒンダードフェノール類としては下記一般式(A)で示される化合物が挙げられる。

【0114】

* 【化20】

一般式(A)



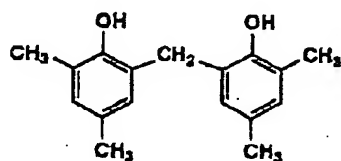
【0115】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、 $-C_4H_9$ 、2, 4, 4-トリメチルペンチル）を表し、R' 及びR'' は炭素原子数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、t-ブチル）を表す。

* 【0116】一般式（A）で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

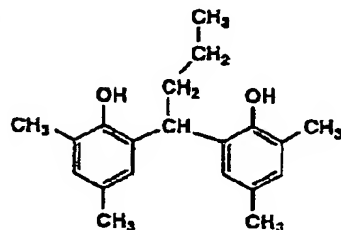
【0117】

【化21】

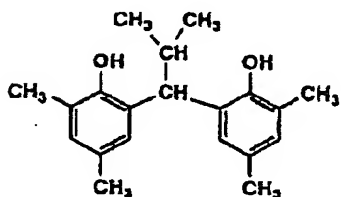
A-1



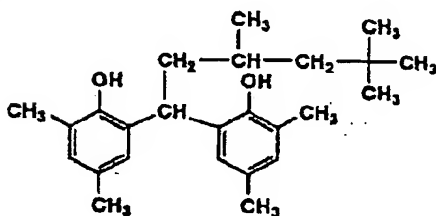
A-2



A-3



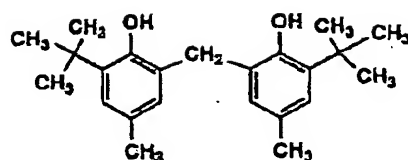
A-4



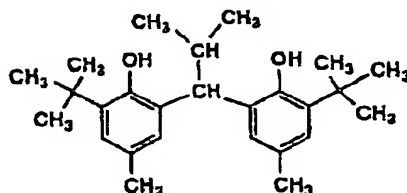
【0118】

【化22】

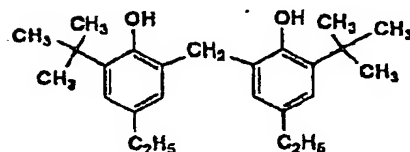
A-5



A-6



A-7



【0119】前記一般式(A)で示される化合物を始めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0120】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。これらは親水性のものでも非親水性のものでもよい。

【0121】本発明においては、熱現像後の寸法変動を

防ぐ目的として感光性層のバインダー量が $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0122】本発明においては、感光性層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を乳剤層側の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 10\%$ 含有することが好ましい。

【0123】本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330,158号等に記載のシリカ、仏国特許第1,296,995号等に記載のガラス粉、英国特許第1,173,181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマット剤として用いることができる。

【0124】有機物としては、米国特許第2,322,037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625,451号や英国特許第981,198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330,158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第

3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マツト剤を用いることができる。

【0125】マツト剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。

【0126】マツト剤の大きさはマツト剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマツト剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。本発明に用いられるマツト剤は、平均粒径が0.5 μ m~10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは1.0 μ m~8.0 μ mである。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下である。

【0127】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0128】

(粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) × 100

本発明に係るマツト剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するためには好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

【0129】本発明に係るマツト剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマツト剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマツト剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0130】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、触媒活性量のハロゲン化銀、ヒドラジン誘導体、還元剤、及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。

【0131】本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、80℃~250℃)に加熱することにより現像される。加熱することにより有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0132】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも一層の非感光性層を形成することが好ましい。

【0133】感光性層に通過する光の量又は波長分布を

制御するために感光性層と同じ側又は反対側にフィルタ一層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。染料としては特願平7-11184号に記載の化合物が好ましい。

【0134】感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層/低感層又は低感層/高感層にしても良い。

【0135】各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。

【0136】本発明の熱現像感光材料には、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【0137】本発明の熱現像感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例はResearch Disclosure第17029号に開示されており、次のものがある。

【0138】イミド類(例えば、フタルイミド);環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン(例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン);ナフタールイミド類(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド);コバルト錯体(例えば、コバルトのヘキサントリフルオロアセテート)、メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール);N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド類(例えば、N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド);ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isothiuronium)誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ(例えば、N,N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジオキサオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び2-(トリブロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ);メロシアン染料(例えば、3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン);フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン);フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ(例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリルスホン酸ナトリウム);フタラジン+フタル酸の組み合わせ;フタラジン(フタラジンの付加物を含む)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテト

ラククロフタル酸無水物)から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ; キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体; ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類(例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン); ピリミジン類及び不斉トリアジン類(例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン)。好ましい色調剤としてはフタラゾン又はフタラジンである。

【0139】本発明の熱現像感光材料中には、かぶり防止剤が含まれて良い。最も有効なかぶり防止剤として知られているものは水銀イオンである。感光材料中にかぶり防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第3, 589, 903号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀かぶり防止剤としては例えば米国特許第4, 546, 075号及び同第4, 452, 885号及び特開昭59-57234号に開示されている様なかぶり防止剤が好ましい。

【0140】特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第3, 874, 946号及び同第4, 756, 999号に開示されているような化合物、 $-C(X_1)(X_2)(X_3)$ (ここで X_1 及び X_2 はハロゲン原子であり、 X_3 は水素又はハロゲン原子である)で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては、特開平9-90550号段落番号【0062】～【0063】に記載されている化合物等が好ましく用いられる。

【0141】更に、より好適なかぶり防止剤は米国特許第5, 028, 523号及び英国特許出願第92221383.4号、同第9300147.7号、同第9311790.1号に開示されている。

【0142】本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4, 639, 414号、同第4, 740, 455号、同第4, 741, 966号、同第4, 751, 175号、同第4, 835, 096号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばResearch Disclosure Item 17643IV-A項(1978年12月p. 23)、同Item 1831X項(1978年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0143】本発明で用いられる支持体は、現像処理後

に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐために、プラスチックフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート)であることが好ましい。

【0144】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す)及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック(以下、SPSと略す)の支持体が挙げられる。

【0145】支持体の厚みとしては50～300 μ m程度が好ましく、より好ましくは70～180 μ mである。

【0146】また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とはこれらの支持体を製膜後、感光性層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より30℃以上高い温度で、好ましくは35℃以上高い温度で、更に好ましくは40℃以上高い温度で加熱することである。但し、支持体の融点を越えた温度で加熱しては本発明の効果は得られない。

【0147】次に用いられるプラスチックについて説明する。

【0148】PETは、ポリエステル成分が全てポリエチレンテレフタレートからなるものであるが、ポリエチレンテレフタレート以外に、酸成分としてテレフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、イソフタル酸、ブチレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸等と、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール等との変性ポリエステル成分が全ポリエステルの10モル%以下含まれたポリエステルであってもよい。

【0149】SPSは通常のポリスチレン(アタクチックポリスチレン)と異なり立体的に規則性を有したポリスチレンである。SPSの規則的な立体規則性構造部分をラセモ連鎖といい、2連鎖、3連鎖、5連鎖、あるいはそれ以上と規則的な部分がより多くあることが好ましく、本発明において、ラセモ連鎖は、2連鎖で85%以上、3連鎖で75%以上、5連鎖で50%以上、それ以上の連鎖で30%以上であることが好ましい。SPSの重合は特開平3-131843号明細書記載の方法に準じて行うことができる。

【0150】本発明に係る支持体の製膜方法及び下引製造方法は公知の方法を用いることができるが、好ましくは、特開平9-50094号の段落【0030】～【0070】に記載された方法を用いることである。

【0151】本発明の画像記録方法は、上述の熱現像感光材料に10⁻²秒以下の時間の露光(以下、必要により

短露光という)で書き込み、現像温度80℃以上250℃以下で加熱することが好ましい。

【0152】短露光の光源としては、グローランプ、キセノンランプ、水銀ランプ、発光ダイオード、He-Neレーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザー、半導体レーザーなどが挙げられるが、好ましくはレーザー光である。

【0153】短露光にする方法の例としては、He-Neレーザーなどの気体レーザーではレーザー光をAO変調器などのシャッターの役割をする光学部品に通すことにより10⁻²秒以下の短露光が達成される。また半導体レーザーではそれ自身ON-OFF機能を持っているので、短露光はたやすく達成される。

【0154】本発明では、10⁻²秒以下の短露光で感度の改善が著しく、好ましくは10⁻⁹以上10⁻⁵秒以下である。

【0155】現像方法は熱現像であればいずれの型でもよく、加熱手段は熱板の間を通したり、熱板に接触させる加熱(例えば特開昭50-62635号参照)、熱ドラム、熱ローラ、を回転させながら接触させる加熱(例えば特公昭43-10791号参照)、熱気中を通すことによる加熱(例えば特開昭53-32737号参

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート(30重量%)	
t-ブチルアクリレート(20重量%)	
スチレン(25重量%)	
2-ヒドロキシエチルアクリレート(25重量%)	
の共重合体ラテックス液(固形分30%)	270g
(C-1)	0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス(エチレンウレア)	0.8g
水で1リットルに仕上げる。	

【0160】

《下引塗布液b-1》

ブチルアクリレート(40重量%)	
スチレン(20重量%)	
グリシジルアクリレート(40重量%)	
の共重合体ラテックス液(固形分30%)	270g
(C-1)	0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス(エチレンウレア)	0.8g
水で1リットルに仕上げる。	

【0161】引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、8w/m²・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1μmになる様に下引層A-2として、下引層B※

《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン	0.4g/m ² になる重量
(C-1)	0.2g
(C-2)	0.2g
(C-3)	0.1g
シリカ粒子(平均粒径3μm)	0.1g

*照)、一定温度に保たれた不活性液体中を通すことによる加熱、その他ローラやベルトあるいはガイド部材によって熱源に沿わせることによる加熱(例えば特公昭44-2546号参照)などを用いることができる。

【0156】加熱温度は80℃以上250℃以下であり、80℃未満では画像を形成することができず、250℃を越えると、画像のカブリが著しく実用的でない。加熱温度の好ましい選択範囲は、100℃~200℃である。

【0157】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0158】実施例1

〔下引済み写真用支持体の作製〕

〈PET下引済み写真用支持体の作製〉市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100μmのPETフィルムの両面に8w/m²・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8μmになるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8μmになるように塗設し乾燥させて下引層B-1とした。

【0159】

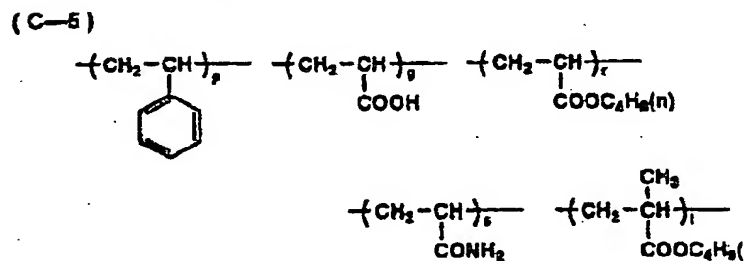
※-1の上には下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8μmになる様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設した。

【0162】

[0 1 6 3]

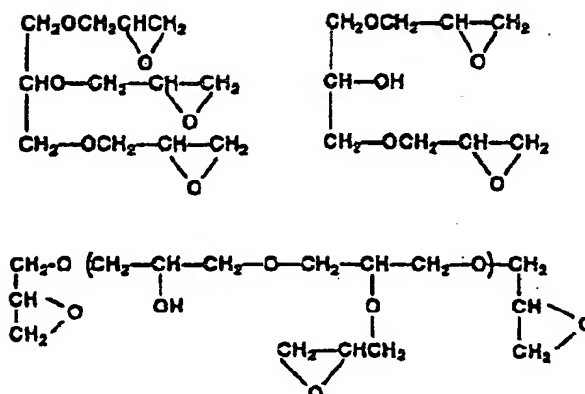
水で1リットルに仕上げる。

* 10 * 【化 2 5】


$$p:q:r:s:t=40:5:10:5:40 \quad (\text{重量比})$$

【化26】

(C-8)



の 3 種の混合物

(支持体の熱処理) 上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を 140℃の温度で加熱した。その後徐々に冷却した。

【0166】(感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製) 水 900ml 中にイナートゼラチン 7.5g 及び臭化カリウム 10mg を溶解して温度 35℃、pH を 3.0 に合わせた後、硝酸銀 74g を含む水溶液 370ml と (98/2) のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び前記のイリジウム化合物 (26) を銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モルを、pAg 7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 10 分間かけて添加した。その後 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン 0.3g を添加し NaOH で pH を 5 に調整して平均粒子サイズ 0.06 μm、投影直径面積の変動係数 8%、(100) 面比率 87% の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール 0.1g を加え、pH 5.9、pAg 7.5 に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。

【0167】次に、このハロゲン化銀乳剤を等分して、各乳剤に硫黄増感剤として 1-エチル、3-(2-チアゾリル) チオ尿素を 5.0×10^{-5} モル/モル Ag 加え、更に、表 1 に示す金化合物を 1.0×10^{-6} モル/モル Ag 加え、55℃にて 60 分間反応させ、化合増感を施した。その後、ハロゲン化銀乳剤の温度を室温に降温させてから、一部の乳剤には表 1 に示すように、一般式 (I I) 又は (I I I) で表される化合物を 2×10^{-4} モル/モル Ag 加え、更に後記するカブリ防止剤等の添加剤を加えることにより感光性ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0168】特開平 9-127643 号実施例 1 の方法に従い下記のような方法でベヘン酸銀を作成した。

【0169】ベヘン酸 Na 溶液の調製

340ml のイソプロパノールにベヘン酸 34g を 65℃で溶解した。次に攪拌しながら 0.25N の水酸化ナトリウム水溶液を pH 8.7 になる様に添加した。この際水酸化ナトリウム水溶液は約 400ml 必要とした。次にこのベヘン酸ナトリウム水溶液を減圧濃縮を行いベヘン酸ナトリウムの濃度が重量%で 8.9%とした。

【0170】ベヘン酸銀の調製

750ml の蒸留水中に 30g のオセインゼラチンを溶解した溶液に 2.94M の硝酸銀溶液を加え銀電位を 400mV とした。この中にコントロールダブルジェット法を用いて 78℃の温度下で前記ベヘン酸ナトリウム溶液 374ml を 44.6ml/分のスピードで添加し同時に 2.94M の硝酸銀水溶液を銀電位が 400mV になる様に添加した。添加時のベヘン酸ナトリウム及び硝酸銀の使用量はそれぞれ 0.092 モル、0.101 モルであった。

【0171】添加終了後さらに 30 分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。

【0172】感光性乳剤の調製

このベヘン酸銀分散物に前記感光性ハロゲン化銀乳剤をそれぞれ 0.01 モル加え、更に攪拌しながらポリ酢酸ビニルの酢酸 n-ブチル溶液 (1.2wt%) 100g を徐々に添加して分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に 2 回の水洗と水の除去を行った後、バインダーとしてポリビニルブチラール (平均分子量 3000) の 2.5wt% の酢酸ブチルとイソプロピルアルコールの 1:2 混合溶液 60g を攪拌しながら加えた後、こうして得られたゲル状のベヘン酸及びハロゲン化銀の混合物にバインダーとしてポリビニルブチラール (平均分子量 4000) 及びイソプロピルアルコールを加え分散した。

【0173】PET支持体上に以下の各層を順次形成し、試料を作成した。尚、乾燥は各々75℃、5分間で行った。

* 【0174】バック面側塗布：以下の組成の液を湿潤厚さ80ミクロンになるように塗布した。

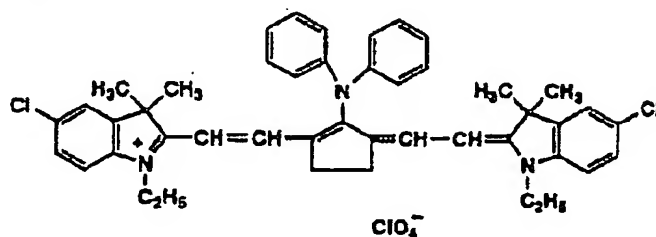
* 【0175】

ポリビニルブチラール (10% イソプロパノール溶液)	150 ml
染料-B	70 mg
染料-C	70 mg

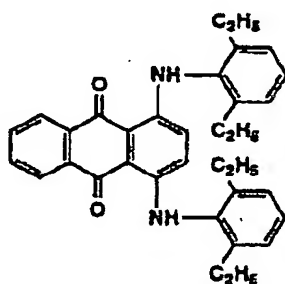
【0176】

※ ※ 【化27】

染料-B



染料-C



【0177】感光性層面側塗布

★ g/m² になる様に塗布した。

感光性層：以下の組成の液を塗布銀量が2.0 g/m

【0178】

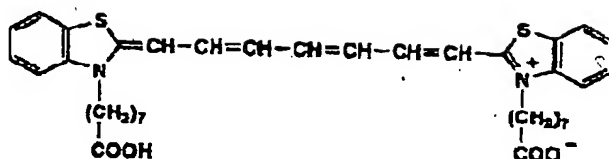
2、バインダーとしてのポリビニルブチラールを3.5★30

感光性ハロゲン化銀乳剤A	銀量として3 g/m ² になる量
増感色素-1 (0.1% DMF溶液)	2 mg
カブリ防止剤-1 (0.01% メタノール溶液)	3 ml
カブリ防止剤-2 (1.5% メタノール溶液)	8 ml
カブリ防止剤-3 (2.4% DMF溶液)	5 ml
フタラゾン (4.5% DMF溶液)	8 ml
現像剤-1 (10% アセトン溶液)	13 ml
硬調化剤H (1% メタノール/DMF=4:1溶液)	2 ml

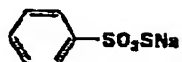
【0179】

【化29】

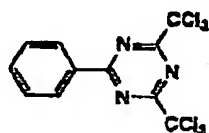
増感色素-1



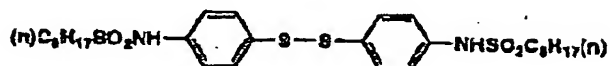
カブリ防止剤-1



カブリ防止剤-2



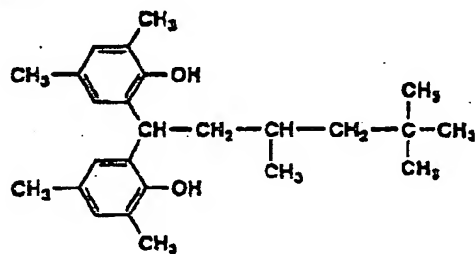
カブリ防止剤-3



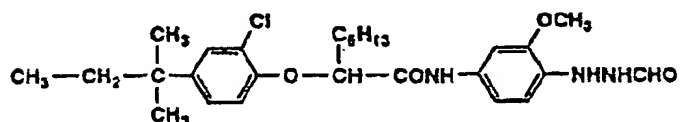
【0 1 8 0】

* * 【化30】

現像剤-1



硬調化剤H



【0-1-8-1】表面保護層：以下の組成の液を湿潤厚さ1※ ※00 μm になる様に各感光層上に塗布した。

アセトン	175 ml
2-プロパノール	40 ml
メタノール	15 ml
セルロースアセテート	8.0 g
フタラジン	1.0 g
4-メチルフタル酸	0.72 g

65

テトラクロロフタル酸
 テトラクロロフタル酸無水物
 マット剤（平均粒径4 μm の単分散シリカ）

66

0.22 g
 0.5 g
 2 g

【0182】《写真性能の評価》760 nmの半導体レーザーを備えたレーザー感光計で上記の各試料を露光（ 10^{-7} 秒間）した後、各試料を120℃で15秒間処理（現像）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果はDmin、感度（Dminより1.＊

＊0高い濃度を与える露光計の比の逆数）で評価し、試料No. 1の感度を1.00として相対感度で表1に示した。

【0183】

【表1】

試料 NO.	添加した金化合物等		試料作成後 1 日放置例性能			試料作成後 10 日放置例性能			備考
	一般式（Ⅰ）、（Ⅱ） で示される化合物、 その他	一般式（Ⅲ）、（Ⅳ） で示される化合物、 その他	感度 現像直後	Dmin		感度 現像直後	Dmin		
				現像直後	現像後 10 日放置		現像直後	現像後 10 日放置	
1	塩化金酸	なし	100	0.13	0.18	145	0.21	0.28	比較例
2	I-5	なし	105	0.10	0.13	120	0.15	0.18	本発明
3	I-6	なし	105	0.11	0.15	125	0.15	0.19	〃
4	I-16	なし	100	0.10	0.14	120	0.16	0.18	〃
5	Ⅱ-3	なし	98	0.09	0.13	130	0.14	0.17	〃
6	Ⅱ-3	なし	95	0.09	0.11	135	0.15	0.18	〃
7	I-5、Ⅱ-2	なし	105	0.08	0.10	115	0.13	0.16	〃
8	I-5	Ⅲ-4	110	0.09	0.11	120	0.11	0.15	〃
9	I-5	Ⅲ-4、Ⅳ-3	110	0.08	0.10	120	0.10	0.14	〃
10	I-16	Ⅲ-4	105	0.10	0.11	115	0.13	0.16	〃
11	I-16	Ⅲ-4、Ⅳ-3	105	0.10	0.11	110	0.12	0.15	〃
12	Ⅱ-2	Ⅲ-4	100	0.09	0.11	110	0.11	0.14	〃
13	Ⅱ-2	Ⅲ-4、Ⅳ-3	100	0.09	0.10	105	0.10	0.13	〃
14	I-5、Ⅱ-2	Ⅲ-4	110	0.08	0.09	115	0.10	0.12	〃
15	I-5、Ⅱ-2	Ⅲ-4、Ⅳ-3	110	0.06	0.08	115	0.08	0.10	〃

【0184】表1から明らかなように、本発明に係る試料No. 2～No. 15は、熱現像処理前後にかかわらず、保存経時による感度及びDminの変化が少なく、優れていることがわかる。なお、化合物III-4及び／又は化合物IV-3を含有させた試料No. 8～No. 15は、予想外に目視で判別ができる程画像の色調が冷黒調に改良されていた。

【0185】実施例2

（感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製）特願平9-252077号の実施例1を参考にして平均粒径0.05 μm の平板状沃臭化銀乳剤を調製した。なお、アスペクト比は6.0、粒子全体の平均沃度含有量は0.4モル%、粒子最表面の平均沃度含有量は2.8モル%であった。

30

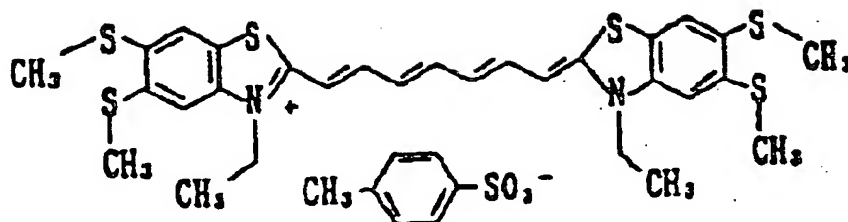
【0186】次に、このハロゲン化銀乳剤Bを等分して、各乳剤に下記の色素-2及び色素-3を加えた後、1-エチル、3-（2-チアゾリル）チオ尿素を 8.0×10^{-5} モル/モルA g加え、更に、表2に示す金化合物を 1.6×10^{-6} モル/モルA g加え、50℃にて80分間反応させ、分光増感及び化学増感を施した。その後、ハロゲン化銀乳剤の温度を室温に降下させてから、一部の乳剤には表2に示すように一般式（II）又は（III）で示される化合物を 3.0×10^{-4} モル/モルA g加え、更に後記するカブリ防止剤等の添加剤を加えることにより、感光性ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0187】

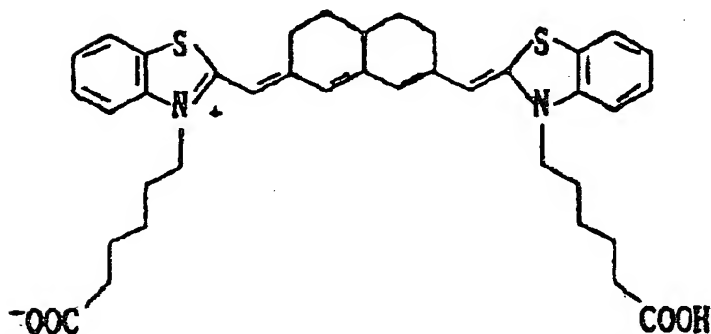
【化31】

40

色素-2



色素-3



【0188】 以上のように調製した乳剤を、上記の条件及び下記の感光層の塗布条件と実施例1と同様にして塗布、乾燥して評価試料とした。

【0189】 感光層面側塗布条件

感光性ハロゲン化銀乳剤B

増感色素-2 (0.1% DMF 溶液)

増感色素-3

カブリ防止剤-4 (0.01% メタノール溶液)

カブリ防止剤-5 (1.5% メタノール溶液)

カブリ防止剤-3 (2.4% DMF 溶液)

フタラゾン (4.5% DMF 溶液)

現像剤-1 (10% アセトン溶液)

硬調化剤H (1% メタノール/DMF=4:1 溶液)

*

【0190】

銀量として 3 g/m² になる量

2 mg

1 mg

3 ml

8 ml

5 ml

8 ml

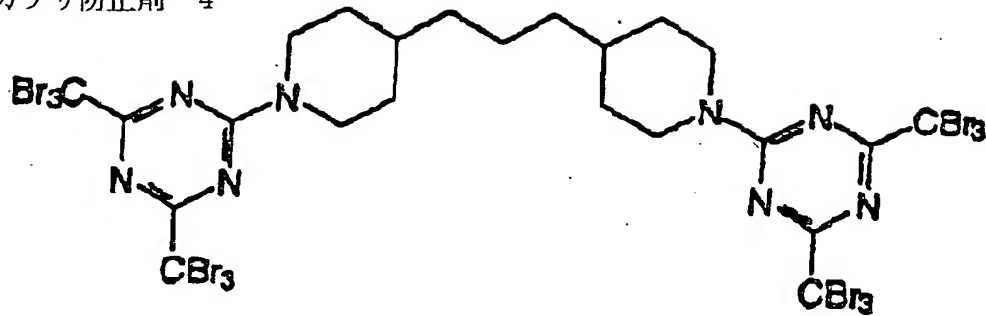
13 ml

2 ml

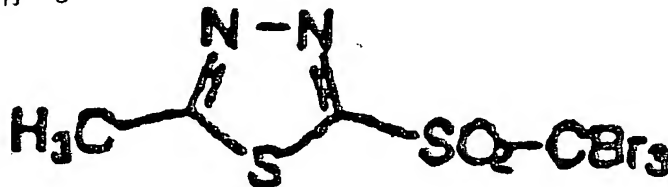
【0191】

【化32】

カブリ防止剤-4



カブリ防止剤-5



【0192】《写真性能の評価》820nmダイオード *った。

を備えたレーザー感光計を用いて上記の各試料を実施例

【0193】

1と同様に評価した。なお、露光時間は 10^{-6} 秒間であ *

【表2】

試料 NO.	添加した金化合物等		試料作成後1日放置例性能			試料作成後10日放置例性能			備考
	一般式 (Ⅰ)、(Ⅱ) で示される化合物、 その他	一般式 (Ⅲ)、(Ⅳ) で示される化合物、 その他	感度	Dmin		感度	Dmin		
			現像直後	現像直後	現像後 10日放置	現像直後	現像直後	現像後 10日放置	
16	塩化金酸	なし	100	0.15	0.20	145	0.23	0.30	比較例
17	I-5	なし	107	0.11	0.15	120	0.17	0.20	本発明
18	I-6	なし	108	0.12	0.16	125	0.17	0.20	〃
19	I-16	なし	105	0.11	0.14	120	0.16	0.19	〃
20	Ⅱ-3	なし	100	0.10	0.13	130	0.16	0.20	〃
21	Ⅱ-3	なし	100	0.11	0.13	135	0.15	0.20	〃
22	I-5、Ⅱ-2	なし	107	0.09	0.11	115	0.13	0.17	〃
23	I-5	Ⅲ-4	110	0.10	0.13	120	0.15	0.18	〃
24	I-5	Ⅲ-4、Ⅳ-3	115	0.08	0.11	120	0.13	0.16	〃
25	I-16	Ⅲ-4	110	0.12	0.14	115	0.15	0.17	〃
26	I-16	Ⅲ-4、Ⅳ-3	110	0.11	0.13	110	0.15	0.18	〃
27	Ⅱ-2	Ⅲ-4	105	0.09	0.12	110	0.13	0.16	〃
28	Ⅱ-2	Ⅲ-4、Ⅳ-3	110	0.10	0.13	105	0.15	0.18	〃
29	I-5、Ⅱ-2	Ⅲ-4	115	0.09	0.11	115	0.14	0.17	〃
30	I-5、Ⅱ-2	Ⅲ-4、Ⅳ-3	115	0.08	0.11	115	0.10	0.15	〃

【0194】表2から明らかなように、本発明に係る試料No. 16~No. 30は、熱現像処理前後にかかわらず、保存経時による感度及びDmin の変化が少なく、優れていることがわかる。

【0195】なお、試料No. 23~No. 30の銀色 50

調が改良されている点は、実施例1と同様であった。

【0196】

【発明の効果】本発明によれば、熱現像の前と後における長期保存性に優れた熱現像感光材料及び画像記録方法を提供することができる。